

北海道産ウスネア属地衣類の成分に関する研究(第3報) : アセトン抽出物について

その他(別言語等)のタイトル	Studies on Components of Usneaceae in Hokkaido (3) : On Components Soluble in Acetone
著者	佐藤 久次
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	1
号	5
ページ	627-631
発行年	1954-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3031

北海道産ウスネア属地衣類の成分 に関する研究 (第3報)

アセトン抽出物について

佐 藤 久 次

Studies on Components of Usneaceae in Hokkaido III On Components Soluble in Acetone

Hisatsugu Sato

Abstract

In the present paper the author treated of a component in lichens of Usneaceae in Hokkaido. The substance was insoluble in ether and soluble in acetone, and was proved to be salazinic acid which was formerly found in some other lichens by Asahina. The substance was first separated and identified in the *Usnea* species in Hokkaido. The author indicated that the species which contained diffractaic acid lacked salazinic acid, and that the species which lacked depside contained always salazinic acid. The correlation may serve for the classification of Usneaceae in Hokkaido.

著者は第1報及び第2報において取扱つた、次の北海道産ウスネア属地衣類の、アセトン抽出物について研究を行つたので、その結果を報告する。

No.1 *Usnea diffracta* Wain.

No.2 *Usnea longissima* Ach.

No.3 *Usnea longissima* Ach. var. *yesoensis* Y. Asahina.

茲にアセトン抽出物というのは、地衣を先ずエーテルで抽出し、その残渣をアセトンで抽出した場合の抽出物であつて、一般にサラチン酸系化合物が主成分である。

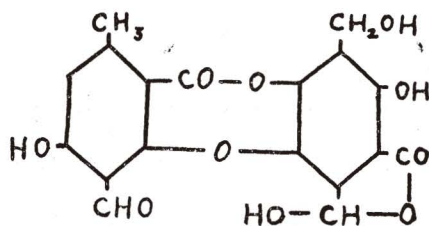
朝比奈氏等¹は、広く各地方のウスネア属地衣に含まれる、サラチン酸系化合物について、研究を発表しているが、著者の取扱つた地衣、又はそれに近縁なものについては、サラチン酸系化合物の存在を報告していない。

※ 第2報：本研究報告, 1, 619 (1954)

1 朝比奈, 塚本：薬学雑誌 53, 1316 (1933), 55, 1107 (1935)

しかるに著者はNo. 2に属する *Usnea longissima* の一部、及びNo. 3の全部からサラチン酸を分離証明することができた。しかしNo. 1からはどの試料からもアセトン抽出物は全然得られなかつた。即ち *Usnea diffracta* はサラチン酸を含有していないことが明らかである。

サラチン酸は Zopf² によつて発見せられた、分子式 $C_{18}H_{12}O_{10}$ を有する物質で、朝比奈氏³ によつてその構造式を、次の如く決定せられた地衣成分の一である。



サラチン酸及びその関係化合物は、相当広く地衣類の成分として分布しており、朝比奈氏はこれを総称してデプシドン⁴ と名づけた。サラチン酸はアルカリを作用させると、著しい血赤色の物質を生成するので、これを含有する地衣は、炭酸カリ-苛性カリ試薬で赤色を呈するのが特徴である。

著者の実験した所によれば、ウスネア属の地衣類においてはデプシドの含有量が極めて少いか、全然存在しない場合にのみ、上記のアルカリによる反応を著明に示すけれども、若しデプシドを相当量含有する場合は、サラチン酸が存在しても、アルカリによる反応は明瞭でない。而してかゝる場合地衣中から分離せられるデプシドは、第2報に報告したように、概ねバルバチン酸か、又はバルバチン酸に近縁の関係を有する地衣酸であつた。No. 1 の中からはサラチン酸は全然得られず、一方No. 1中に存在するジフラクタ酸は、No. 2 及びNo. 3 の地衣中からは全然得られなかつた。

No. 2 の一部及びNo. 3 のアセトン抽出物がサラチン酸であることは、元素分析、呈色反応及び結晶形から明らかであるが、特にそのアルカリ塩の色、及びそのX型の美しい結晶形から疑う余地はない（実験の部の写真参照）。含水アセトンから再結晶すると1分子の結晶水を含む物質が得られる。サラチン酸を無水醋酸及び無水醋酸ソーダで醋化するときは、融点 152°C のテトラアセチル誘導体⁵ が得られた。此場合Zopf⁵ の報告している融点 $206\sim 207^{\circ}\text{C}$ のモノアセチル誘導体や、朝比奈氏等⁶ の報告した融点 $205\sim 206^{\circ}\text{C}$ のトリアセチル誘導体は得られなかつた。

2 Zopf, Ann. d. Chem. 295, 231 (1897)

3 朝比奈, 浅野: 薬学雑誌, 53, 1154 (1933)

4 Asahina, Acta Phytochimica, 8, 33 (1934)

5 Zopf, Ann. d. Chem. 352, 8 (1907)

6 朝比奈, 浅野: 前出

No.3-3 (釧路国, 標茶附近で採集した, *U. longissima* Ach. var. *yesoensis* Y. Asahina) からは, アセトン抽出物から, サラチン酸の外に極めて少量の融点 211°C の物質が得られた。この物質が朝比奈氏⁷の報告した不明の物質と、同一であるか否かは、試料不足で追及することができなかつた。

今第2報に示した地衣成分表の一部を再録し, サラチン酸の含有率を追加して示せば, 第1表の通りである。この結果を総合し, ウスネア属地衣類の品種による含有成分の相違を比較表示すれば第2表の通りである。即ちこれを以て, ウスネア属地衣の分類の一標準とすることができると思われる。

第1表 ウスネア属地衣成分含有率

試料記号	産地	バルバチン酸 (%)	サラチン酸 (%)
No.2 — 1.	無意根山 (中腹)	2.8	—
No.2 — 2.	" (頂上)	1.0	1.0
No.2 — 3.	空沼嶽 (中腹)	1.5 (融点 192°)	2.4
No.3 — 1	" (頂上)	—	3.6
No.3 — 2	手稲山	—	1.8
No.3 — 3	標茶附近	—	2.6

第2表 ウスネア属地衣類含有成分の比較

地衣名称	デブシド	サラチン酸	KOH+K ₂ CO ₃ 反応
<i>U. diffracta</i> Wain.	+	—	—
<i>U. longissima</i> Ach.	{ + +	— +	— ±
<i>U. longissima</i> Ach. Var. <i>yesoensis</i> . Y. Asahina.	—	+	+

実験の部

地衣のアセトン抽出

(1) 釧路国標茶附近で採集した地衣 (No.3-3) 1220g を第2報所載の方法に従い, エーテルで浸出すれば黄色美針状結晶が得られる。35.2g。クロロフォルムに溶解すれば, この結晶は殆んど全部溶解し, 極少量の白色残渣を残す。この残渣はアセトンに溶解し, 苛性カリで赤色反応を呈するからサラチン酸が混入したものと考えられる。クロロフォルム液から溶剤を追出し, ベンゾールから再結晶すれば, 融点 202° の黄色結晶が得られる。これはd-ウスニン酸であつた。

エーテル抽出を終えた地衣を, 朝比奈式浸出器を用いて, アセトンで温浸すれば, 溶剤中に次第に白色結晶が析出する。時々溜出するアセトン液を時計皿にとり, 溶剤を追出しても何等固形物を残さなくなつたとき抽出を止め, 既に析出した結晶を溶剤から濾別し, 更に母液を濃

7 朝比奈, 塚本: 薬学雑誌, 53, 1325 (1933)

縮，放冷すれば又結晶ができる。これを最初の結晶に合して32gを得た。

(2) 札幌附近の空沼嶽中腹で採集した地衣 (No. 2—3) 270g からエーテル可溶部分 9g を除き (第2報記載) 更に(1)と同様にアセトンで抽出して 6.5g の白色結晶を得た。

(1) 及び(2)によつて得た結晶を，夫々アセトンから再結晶すれば，微赤色を帯びた軽い針状結晶が得られる。融点測定を行うと，240°C 附近で着色しはじめ，260°C で暗褐色に変ずるエーテル，クロロフォルム，ベンゾールに殆んど不溶，エチルアルコール及びアセトンには熱時溶解する。塩化鉄の1%アルコール溶液を加えると赤褐色を呈する。苛性カリ溶液によつて赤色羽毛状結晶を生ずる。

元 素 分 析

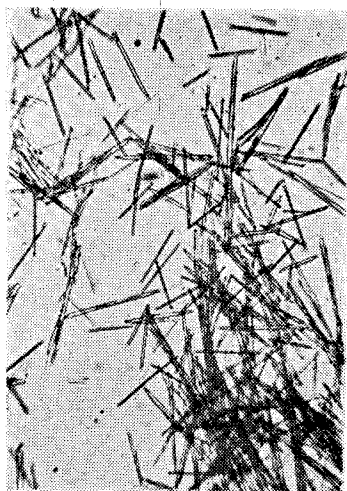
物 質	(No. 2—3)	3.540mg	CO ₂ :	7.278mg	H ₂ O :	0.962mg
	分 析 値		C :	56.07%	H :	3.02%
物 質	(No. 2—3)	3.874mg	CO ₂ :	7.938mg	H ₂ O :	1.126mg
	分 析 値		C :	55.88%	H :	3.23%
	計 算 値 (C ₁₈ H ₁₂ O ₁₀)		C :	55.67%	H :	3.09%

80%アセトンから再結晶したものを，硫酸デシケーターで乾燥し，次に 110°C で 6 時間乾燥して水分の定量を行つた。

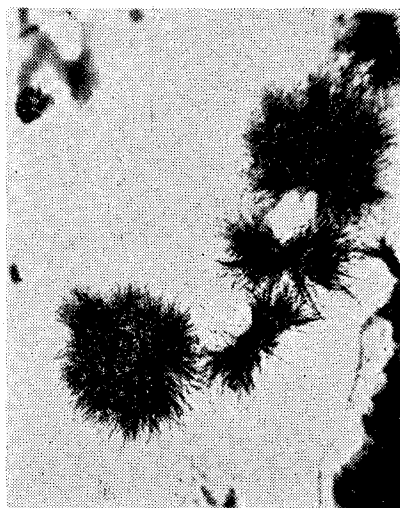
物 質	1.2235g,	乾燥減量 0.054g	H ₂ O :	4.40%
	計 算 値	C ₁₈ H ₁₂ O ₁₀ , H ₂ O として		4.43%

サラチン酸カリウムの生成：— サラチン酸の少量を，顕微鏡のデツキグラスに採り，これに20%炭酸カリ溶液と5% 苛性カリ溶液の各1 容ずつの混合溶液の1 滴を試料の近くに落し，顕微鏡で観察すれば，試料とアルカリ液との接触した部分に，赤褐色のX形羽毛状の結晶が現われる。写真の第1 図はサラチン酸，第2 図はサラチン酸カリ塩の結晶⁸である。(倍率370倍)

第
1
図



第
2
図



サラチン酸テトラアセチル誘導体：— サラチン酸 2g を 200cc の丸底フラスコにとり，無水

8 薬学雑誌, 55, 733 (1935)の与真参照

醋酸 30cc 及び無水醋酸ソーダ 2gを加え、還流冷却器を附して、30分間煮沸する。冷後水を加えると黄褐色の物質が析出する。多量のエーテルに転溶し、エーテルを溜去、更にエーテルより再結晶すれば白色微細結晶となる。融点 $151-152^{\circ}\text{C}$ 。更にこれをアセトンから再結晶すれば融点 152°C 。塩化鉄反応は赤褐色を呈する。

元素分析

物質	3.44mg	CO_2 :	7.12mg	H_2O :	1.09mg
分析値		C :	56.46%	H :	3.52%
計算値	$(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_{14})$	C :	56.16%	H :	3.60%

アセチル基の定量 (Freundenberg法)

物質	0.2588g	0.1-N NaOH	19.04cc
分析値			31.64%
計算値	$[\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{10}(\text{CH}_3\text{CO})_4]$		30.94%

融点 211°C の物質

No.3-3から得られたアセトン抽出物 32gを多量のベンゾールで処理し、ベンゾールを溜去すると、約 0.4g の白色結晶が得られた。この物質は苛性カリ液で赤色の反応を与えない。塩化鉄反応もない。始めベンゾール、次に氷醋酸から再結晶すれば、細小な結晶となる。融点 211°C 。

総括

北海道産ウスネア属地衣数種から、エーテルに不溶、アセトンに可溶の成分を抽出し、それがサラチン酸であることを証明した。又地衣中にサラチン酸が多くなれば、デブシドの含有量は減少することを知った。サラチン酸を醋化してテトラアセチル誘導体を得た。北海道産ウスネア属地衣類の品種と成分との関係を明らかにして、その分類に一の標準を与えた。

本研究に当り、北大教授杉野目晴貞博士から賜った多大の御援助に対し厚く感謝の意を表す。又顕微鏡写真の撮影には青木廉博士を煩した。試料の一部の採集には今井才治氏の御協力を得た。附記して併せて感謝する次第である。

本研究の一部は著者が北海道大学在職中になされたものである。

(昭和29年6月15日受付)